

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-030581

(43)Date of publication of application : 09.02.1988

(51)Int.Cl.

C09J 3/00  
// C09J 3/12  
C09J 3/14  
C09J 5/00

(21)Application number : 61-174859

(71)Applicant : NITTO ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.1986

(72)Inventor : KURONO TATSUO  
TANAKA NAOMITSU  
OHASHI NOZOMI

## (54) PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE OF ADHESIVE FORCE VANISHING TYPE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the title pressure-sensitive adhesive which has excellent adhesiveness before hardening and foaming, is easy to peel off after hardening and foaming, and is suitable for use in, e.g., temporary fixing, by incorporating a foaming agent into a pressure-sensitive adhesive which cures by irradiation with light.

**CONSTITUTION:** A photopolymerizable compound (e.g., trimethylolpropane triacrylate) and a photopolymerization initiator (e.g., isopropylbenzoin ether) are incorporated into a rubber-base or acrylic pressure-sensitive adhesive to give a pressure-sensitive adhesive which cures by irradiation with light. This adhesive is mixed with a foaming agent (e.g., ammonium carbonate) to give an objective pressure-sensitive adhesive whose adhesive power will vanish. An adherend bonded with this adhesive is treated in a prescribed manner and cured by irradiation with light, thus rendering the adhesive nontacky and reducing its adhesive force. Thereafter the adherend is heated to cause foaming in the adhesive layer to thereby give unevennesses thereto, thus reducing an effective adhesion area. As a result, the adherends can be readily peeled off from each other.

## ⑦公開特許公報 (A) 昭63-30581

⑧Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	⑨公開 昭和63年(1988)2月9日
C 09 J 3/00	J A Q	7102-4J	
// C 09 J 3/12	J A U	7102-4J	
3/14	J A T	7102-4J	
5/00	J G Q	8016-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑩発明の名称 搾着力消失型感圧性接着剤

⑪特 願 昭61-174859

⑫出 願 昭61(1986)7月25日

⑬発明者 黒野 龍夫 大阪府茨木市下總積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑭発明者 田中 直樹 大阪府茨木市下總積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑮発明者 大橋 望 大阪府茨木市下總積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑯出願人 日東電気工業株式会社 大阪府茨木市下總積1丁目1番2号

⑰代理人 弁理士 藤本 勉

## 明 謬 書

1. 発明の名称 搾着力消失型感圧性接着剤

2. 本許請求の範囲

1. 光照射により硬化する感圧性接着剤と、発泡剤との配合物からなる変性発泡タイプの接着力消失型感圧性接着剤。
2. 複外線硬化型のものである特許請求の範囲 第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。
3. 支持シートに層状に付設されて接着シートの状態にある特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。
4. 文筒シートが充満過剰のものである特許請求の範囲第3項記載の接着力消失型感圧性接着剤。
5. 硬化後かつ発泡前ににおけるシェア展度が30～98度である特許請求の範囲第2項記載の接着力消失型感圧性接着剤。
6. 硬化後かつ発泡前ににおける伸び率が10%以下である特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、光照射により硬化する感圧性接着剤と発泡剤との配合物からなり、所定の処理でその接着力が低下ないし消失する接着シートなどに付造な硬化感泡タイプの接着力消失型感圧性接着剤に関する。

## 従来の技術及び問題点

従来、板止めなどに優れた接着力消失型接着シート、すなわちまずは透明の接着シートの如く被着体を貼着することができ、その後所定の処理で接着力を低下せしめて接着体の剥離を容易とした接着シートにおける感圧性接着剤としては、感熱硬化タイプのもの、課外線硬化タイプのもの、発泡タイプのものが知られていた。また、感圧性接着剤を加熱軟化する方式、ガラス転移点以下の温度に冷凍する方式も知られていた。

しかしながら、加熱硬化タイプの中には、感圧性接着剤に掛ける時間が多いうえに感熱性接着剤の低下度も小さくて利用価値に乏しい

点があった。骨外膜硬化タイプのものにあっては、  
外膜部を時間に骨点はないが、やはり歯根容易性  
に乏しい難点があった。発泡タイプのものにあつ  
ては、歯根容易性に乏しいうえに歯質構成の膨脹  
性接着剤の結合、堅泡発泡時の加熱による軟化で  
接着に優する力の上昇や発泡機の算用者などの難  
点があった。他方、周熱軟化方式、分離方式にあつ  
ては、効率に優する時間が多い難点があった。

従って、處理前には充分な接着力を有し、處理後は接着力の消失性に由れて剥離容易性が良好で、しかも處理所要時間の少ない接着力消失型熱圧接着剤は知られていなかった。既に、例えばシート法（積層法）で形成されたねじ角合有セラミック積層シートの切削テップのように、接着性が良好な被着体を直接にあるいはその直前のみで除去できる堅密に剥離容易性の優れる接着力消失型熱圧接着剤は知られていなかった。

#### 問題点を確保するための手段

本発明者らは上記した問題点に鑑み、液透性が良好な液導体の場合にも良好な液導性を示し、处

既報<sup>2)</sup>著者らの速い接着力消失型感圧性接着剤を開発するために既存研究を重ねた結果、光硬化により硬化する感圧性接着剤に発泡剤を配合して硬化発泡タイプのものとすることにより、光硬化タイプ及び発泡タイプが有する地盤所要時間の近時調性を極なうことなく、高タイプの接着力低下破壊が相乗作用して予想外の剥離容易性を示すことを見出し、革発展をなすに至った。

すなわち、本発明は光照射により硬化する感光接着剤と、発泡剤との配合物からなる硬化発泡タイプの接着剤樹脂型感光接着剤を提供するものである。

六四

本発明の疲労力消失型感圧は接着剤は、硬化によるノンタック化で接着力が低下し、既述の発泡過程における加熱軟化による接着力の上昇及び発泡後の再接着が抑制されると共に、ノンタック化及び発泡による凹凸形状化ないし算効接着面積の減少化のそれれによる接着力の低下、さらに場合によっては発泡過程で発生した発泡ガスの噴射

による剥がし作用などが物理作用して優れた粘着力強化技術を示す。

韓國民族學研究

本実験の最適力消失型感光性樹脂は、光照射により硬化する感光性接着剤と溶剤との配合比からなる硬化促進剤タイプのものである。

光照射により硬化する低圧性接着剤としては公知のものを用いることができる。例えば、ゴム蒸ないしアクリル系等の低圧性接着剤に光照射硬化を施すならち、分子中に少なくとも2個の光照射活性基團-炭素二重結合を有する低分子量化合物及び光照射開始剤を配合してなる組成物などをあげることができる。

より具体的には、例えば天然ゴム、各種の合成ゴム等からなるゴム系ボリマ、あるいはアクリル酸ないしメタクリル酸等のアルキルエステル系ボリマ又はアクリル酸ないしメタクリル酸等のアルキルエステル約59~93.5質量%と共にと共に可能な他の不飽和单体約5~0.5質量%との共合成体等からなるアクリル系ボリマなど、その製造

平均分子量が5000～30000のものをベースポリマーとし、これに必要に応じてポリイソシアノート化合物、アルキルエーテル化メラミン化合物等の架橋剤を配合したものをあげることができる。なお、堅脆剤を併用する場合その配合量はベースポリマー100重量部あたり約0.1～10重量部が一般である。

光重合性化合物としては、通常その分子量が10000以下のものが適当である。硬化樹脂による等圧性接着剤の三成元樹状構造の形成能率の点よりは分子量が5000以下で分子中に光重合性樹素-炭素二重結合を2~5箇、既中3~6個有するものが好ましい。好ましい光重合性化合物の代表例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ベンケエリスリトールトリアクリレート、ベンケエリスリトールテトラアクリレート、ジベンタエリスリトールセノヒドロキシベンタアクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレートなどをあげることができる。その他の光重合性化合物の例としては、1,4-ブテンジオールジアクリリ

シート、1、8-ヘキサンジオールジアクリレート、ポリエチレンジゴールジアクリレートや市販のオリゴエステルアクリレートなどをあげることができる。

光重合性化合物は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。その配合量としては通常、上記ベースポリマ100重量部あたり1~100重量部が適当である。配合量が過少であると感圧性接着剤の光照射による三次元網状化が不充分で硬化による接着力の低下が過小であったり、硬化初期後期特に初期における状態が柔らかすぎて発泡過程中に運動拘束を起こして発泡による表面の凹凸化を防ぐしたり、発泡ガスが抜けたりして発泡状態が形成されなかったりして好みしくない。他方、配合量が過多であると感圧性接着剤の可塑化が著しく充分な接着力が得られなくなったり、硬化により硬くなりすぎて発泡が阻害されたりして好みしくない。

本発明の感圧性接着剤においては、硬化後かつ発泡前におけるシェア度量が30~98度、好みしく

は70~90度、伸び率が10%以下となる組成が適当である。

なお、ベースポリマはその分子中に光重合性炭素=炭素二重結合を有するものであってもよく、この場合には、前記した光重合性化合物を配合しなくても效果できる程度の硬化剤（接着力の低下）を施しうるときもある。

光重合開始剤としては、例えばイソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラー共ケトン、クロロチオキサントン、ドデシルチオキサントン、グメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、アセトフェノンジエチルケタール、ベンジルジメチルケタール、ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシメチルフェニルプロパンなどをあげることができる。

光重合開始剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。その配合量は上記ベースポリマ100重量部あたり0.1~5重量部が適当である。配合量が過少であると感圧性接着剤の光

照射による三次元網状化が不充分となり、接着力の低下が過小となって好みしくない。他方、配合量が過多であると接着体に光重合開始剤が残留することがあつたりして、接着体によっては不適合な場合がある。

なお、本発明においては例えばトリエチルアミン、テトラエチルベンタミン、ジメチルアミノエタノールのようなアミン化合物で代表される光重合開始剤を併用してもよい。

本発明においては過剰、常温状態下に使用するものであるので発泡時、使用時等における硬化の進行を防止する点で紫外線硬化型の組成とすることが好みしいが、これに限定するものでない。

本発明において用いられる発泡剤としては、例えば炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、亞硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、アジド類などで代表される無機系のもの、アソビスイソアチロニトリル、アソジカルボンアミド、バリウムアソジカルボキシレート等のアソ系化合物、トルエンスルホニルヒ

ドラジド、ジフェニルスルホン-3、3'-ジスルホヒドラジン、4、4'-オキシビス(ベンゼンスルホヒドラジド)、アリルビス(スルホヒドラジド)等のヒドラジン系化合物、ロートルイシンスルホニルセミカルバジド、4、4'-カキシビス(ベンゼンスルホニルセミカルバジド)等のセミカルバジド系化合物、5-モルホリル-1、2、3、4-チアトリアソール系のトリアソール系化合物、N、N'-ジニトロソベンタメチレンテトラミン、N、N'-ジメチル-N、N'-ジニトロソレフタルアミド等のダニニトロソ系化合物などで代表される有機系のもの等、公知のものをあげることができる。なお、発泡剤はマイクロカプセルに封入されたものが感圧性接着剤中の分散性などの点で好みしく用いられる。マイクロカプセル化された剤としては、マイクロフレア(F-30, F-50, F-70; 商品名、松本油脂社製)などの市販品をあげることができる。

発泡剤の配合量は、上記したベースポリマ100重量部あたり5~50重量部が一般であるが、付

図のように使用強化剤の種類、あるいは加熱条件等により発泡特性が比較的大きく異なるので適宜に決定され、これに依存されない。

本発明中接着力消失型接着剤は接着剤の接着力消失処理は、光照射による硬化基团と、発泡剤からなる。使用強化剤が加熱発泡型の場合、その発泡処理は加熱処理からなる。硬化処理の開始と発泡処理の開始との時間的両端はいずれが先であってもよいし、両処理を同時に開始してもよい。しかし、感圧性接着剤の層における少なくとも裏面層が硬化した後に発泡状態が形成されるように処理することが、発泡ガスの挿入を接着体の剥がしに有効に作用せしめて接着力消失性を高める点で望ましい。このようにすれば、接着体をその発泡時に感圧性接着剤層より自然に離れきすことができる場合もある。

本発明の接着力消失型感圧性接着剤は段階的第の、接着体接着体を接着剤層してその接着体に所定の処理を施し、感圧性接着剤層の保持が不要で、容易に接着体を離すことができることが望まれる用途に

適している。その例としては、セラミック接着シート(未焼成物)、半導体ウエハ等を小片に切断してチャップ化する際の固定用接着シート、バターン形成用マスキングの接着剤、片面のみに所定の処理を施す必要のある被處理物の2枚を重ねせて接着するための強ないし感圧性接着テープ、チャップ等のユニットを一時的に連携するためのテープなどがあげられる。

本発明の接着力消失型感圧性接着剤の実用途においては、感圧性のものとされるのが通常であるが、その感、上記したように硬化状態の形成は感圧性接着剤層の表面層のみであってもよい。従って、通常の感圧性接着剤層の上に、あるいは発泡剤を含有する感圧性接着剤層の上に本発明の感圧性接着剤の層を掛けた方式のものであってもよい。好ましい方式は本発明の感圧性接着剤で接着層の全部を構成して発泡ガス等の発泡性物質を接着剤層より抜けやすくする方式である。

また、接着シート等のように支持基材の上に感圧性接着剤層を設ける方式のものにあっては、被

接着体が光透過性である場合は特別、光透過性でない場合は硬化基团を可逆とするため光照射を光透過性のものとすることが必要である。前述したセラミック接着シート、半導体ウエハ等を小片に切断してチャップ化する際の固定用接着シートを逆反する場合にあっては光透過性、感圧性の点よりポリエチレンフィルムやポリプロピレンフィルムなどの比較的使い易いフィルムが好ましく、その厚さは25~500μが適当である。

#### 発明の効果

本発明の接着力消失型感圧性接着剤は、光照射により硬化する感圧性接着剤と感圧剤との配合物からなる硬化発泡タイプのものであるので、硬化発泡処理における接着性に係れると共に、硬化発泡処理後の接着力消失性にも優れており、その接着力消失性は、セラミックコンデンサ形成用の溶剤を有するセラミック接着シートの切断チャップをその自重によりあるいは発泡時に自然に離すことができる程度のものである。

#### 実施例

#### 実施例1

アクリル酸ブチル100部(藍基部、以下同様)、アクリル酸2部、アクリロニトリル5部からなる共重合体(重合平均分子量約20万)100部、オリゴシアンホート系混練剤10部、マイクロフェアー(F-30)60部、ジベンタエリスリトールモノヒドロキシベンタアクリレート80部及びヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン2部を混合して接着力消失型感圧性接着剤を調製した。

#### 実施例2

発泡剤としてマイクロフェアーフ-30を用いたほかは実施例1に準じて接着力消失型感圧性接着剤を調製した。

#### 実施例3

マイクロフェアーフ-30を120部用いたほかは実施例1に準じて接着力消失型感圧性接着剤を調製した。

#### 実施例4

マイクロフェアーフ-70を120部用いたほかは実施例2に準じて接着力消失型感圧性接着剤を調

製した。

#### 比較例1

マイクロフェアーフ-30を用いないほかは実施例1に準じて光硬化タイプの感圧性接着剤を調製した。

#### 比較例2

光重合開始剤のセビドロキシクロヘキシルフェニルケトンを用いないほかは実施例1に準じて発泡タイプの感圧性接着剤を調製した。

#### 比較例3

実施例1で用いた共重合体100部とポリイソシアート系接着剤10部とからなる共聚物力強失活の感圧性接着剤を調製した。

#### 評価試験

##### 【強度試験】

実施例及び比較例で得た感圧性接着剤を、基板を処理した厚さ100μmのポリエスチルフィルムの面上に乾燥後の厚さが30μmとなるように塗布し、70℃で5分間乾燥して接着シートを作製し、これより感圧性接着剤層を剥がして12μmの厚さになるよう、かつ気泡が入り込まないよう疊み重ねて作製した。なお、硬化処理はポリエスチルフィルム側より高圧水銀ランプにて60mJ、160mJ又は260mJの光を照射することにより行った。結果を表に示した。

次に、合計65部のBaTiO<sub>3</sub>とCaTiO<sub>3</sub>、15部

のメチルメタクリレート共共重合体及び合計20部のトルオールとブタノールの組成からなり、厚さ0.85mm、大きさ100mm×100mmのセラミックコンデンサ形成用のシートの定位置に内面電極を印刷しながらその20枚を、粘着シートの感圧性接着剤層の上に重ね重ねて疊み重ねた後バターンに沿ってナイフでポリエスチルフィルム部分まで切り込みながら大きさ1.5mm×2.5mm角のチップに切削した。

ついで、ポリエスチルフィルム側より高圧水銀ランプにて60mJ、160mJ又は260mJの光を照射し硬化処理を施した。

成いて、両を45度の角度に傾斜させてこれに100℃で1分間、又は150℃で1分間加熱して発泡処理し、この傾斜状態でチップが自動的に剥れるか否かを調べ、チップのすべてが剥れた場合を○、そうでない場合を×として評価した。結果を表に示した。

##### 【シェア硬度】

JIS-K 6301のスプリング式硬さ試験(A形)に従い20℃で測定した。試験片は実施例

及び比較例で得た感圧性接着剤を、シリコーンで糊状性処理したポリエスチルフィルムの面上に乾燥後の厚さが30μmとなるように塗布し、70℃で5分間乾燥して接着シートを作製し、これより感圧性接着剤層を剥がして12μmの厚さになるよう、かつ気泡が入り込まないよう疊み重ねて作製した。なお、硬化処理はポリエスチルフィルム側より高圧水銀ランプにて60mJ、160mJ又は260mJの光を照射することにより行った。結果を表に示した。

##### 【伸び率】

実施例及び比較例で得た感圧性接着剤を、シリコーンで糊状性処理したポリエスチルフィルムの面上に乾燥後の厚さが30μmとなるように塗布し、70℃で5分間乾燥して接着シートを作製し、ポリエスチルフィルム側より高圧水銀ランプにて60mJ、160mJ又は260mJの光を照射することにより硬化処理し、これより大きさ5mm×50mmのものを切り出してその感圧性接着剤層のみにつき20℃で引張試験(引張速度300mm/分)し、破断するまでの伸び率を算出した。結果を表に示した。

		実施例				比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	
30℃	100mJ	○	×	○	×	×	×	×	
		○	×	○	×	×	×	×	
		○	×	○	×	×	×	×	
	160mJ	○	○	○	○	×	×	×	
		○	○	○	○	×	×	×	
		○	○	○	○	×	×	×	
70℃	60mJ	○	○	○	○	×	×	×	
		○	○	○	○	×	×	×	
		○	○	○	○	×	×	×	
	160mJ	○	○	○	○	×	×	×	
		○	○	○	○	×	×	×	
		○	○	○	○	×	×	×	
150℃	60mJ	○	○	○	○	×	×	×	
		○	○	○	○	×	×	×	
		○	○	○	○	×	×	×	
	160mJ	○	○	○	○	×	×	×	
		○	○	○	○	×	×	×	
		○	○	○	○	×	×	×	
260℃	60mJ	○	○	○	○	×	×	×	
		○	○	○	○	×	×	×	
		○	○	○	○	×	×	×	
	160mJ	○	○	○	○	×	×	×	
		○	○	○	○	×	×	×	
		○	○	○	○	×	×	×	
シル		強化処理前	12	13	16	16	11	16	
ア		硬化	80mJ	33	36	40	40	35	
イ		処理	160mJ	72	75	76	79	73	
フ		260mJ	94	94	96	96	95	10	
シル		伸	80mJ	7	6	2	2	7	
ア		び(%)	160mJ	3	3	1	1	5	
イ		260mJ	1	1	0	0	0	190	
フ		初期接着力(g/cm²)	530	380	400	300	440	970	
シル		ア	ア	ア	ア	ア	ア	ア	
ア		ア	ア	ア	ア	ア	ア	ア	
イ		ア	ア	ア	ア	ア	ア	ア	
フ		ア	ア	ア	ア	ア	ア	ア	

なう、表にはチップに対する感圧性接着剤層の初期接着力(180度ピール値、引張速度300mm/分)も示した。

## 4. 図面の簡単な説明

図はマイクロフレアの発泡特性を示したグラフである。

特許出願人 日東電気工業株式会社  
代理人 本多 勲

